

Л.Б. Демидчук¹, Н.Н. Гивлюд², И.А. Лобаев³ (Украина, Россия)

*(¹Львовская коммерческая академия, ²Национальный университет "Львовская политехника",
³Академия ГПС МЧС России; e-mail: ntp-tsb@mail.ru)*

ОГНЕСТОЙКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Проведён анализ технологических факторов получения исходных композиций и исследованы возможности их использования в качестве защитных покрытий.

Ключевые слова: защитные покрытия, материалы, исходная композиция.

L.B. Demidchuk, N.N. Givlyud, I.A. Lobaev

FIRE RESISTANT PROTECTIVE COATING OF METAL SURFACES

The analysis of the technological factors producing the original compositions and investigated the possibility of their use as protective coatings.

Key words: protective coatings, materials, original compositions.

Задача высокотемпературной и огневой защиты конструкций на основе металлов и сплавов состоит в образовании на их поверхности теплоизолирующих плотных экранов с низкой температуропроводностью, которые могут в течение длительного времени не разрушаться при действии высоких температур от огня, а также различных агрессивных сред.

Такие покрытия позволяют значительно уменьшить время прогрева металлов и развитие пластических деформаций, что значительно увеличивает огнестойкость и сохраняют эксплуатационные свойства на протяжении заданного времени.

Выбор способа защиты конструкций производится на основании технико-экономического анализа с учётом условий эксплуатации, температуростойкости и огнестойкости, степени агрессивности окружающей среды, природы защищаемого материала и стоимости его покрытия до заданного времени. Существующие способы защиты металлических конструкций от воздействия высоких температур и огня в виде штукатурок, бетонирования, жёстких экранов, плит и обмазок характеризуются сложностью монтажа, значительной толщиной и дороговизной ремонта.

Простым высокотемпературным огнезащитным материалам на основе неорганических вяжущих веществ характерно наличие связанной воды, которая при нагревании испаряется и блокирует перенос тепла до защищаемой поверхности. В качестве связки при этом используют жидкое стекло, портландцемент, глинозёмистый цемент, фосфатные и алюмосиликатные вяжущие. Такие температуростойчивые и термостойкие заполнители для защитных покрытий используют вспученный перлит и вермикулит, керамзит, базальтовые, каолиновые,

кремнеземистые и кварцевые волокна. Но эти покрытия вследствие низкой атмосфероустойчивости недолговечны и дороги.

Анализ последних исследований и публикаций показал, что вопрос термостойкости и огнестойкости защитных покрытий к воздействию коррозионных факторов изучен недостаточно. В данное время перспективными считаются покрытия на основе кремнийорганических связующих.

Известно [1, 2], что в процессе термоокислительной деструкции происходят реакции окисления органических радикалов связки, их деполяризация и структурообразование. Кислород непосредственно воздействует только на органические радикалы, потому устойчивость таких материалов к воздействию высоких температур определяется их строением.

Наличие соединений, которые в полимерной цепи вместо атомов углерода содержат атомы кремния, может значительно увеличивать термические свойства материалов. Такими соединениями являются полиорганосилоксаны, а конечным продуктом их термоокислительной деструкции – полимер $[\text{SiO}_2]_n$, который придает материалу определённую прочность [3]. Неорганический полимер, который находится в составе материала, при нагревании служит каркасом формирования защитного слоя покрытия.

Известны синтезированные полимеры, которые в основной цепи с атомами кремния и кислорода содержат периодические включения атомов материалов, незначительное содержание которых резко меняет свойства силицийорганических соединений за счёт увеличения массы минеральной составляющей.

Полиорганометаллосилоксаны характеризуются высокой термической стойкостью, которая превышает теплостойкость силицийорганических полимеров. Среди полиорганометаллосилоксанов выделяют полимеры, у которых цепи построены из атомов кремния, кислорода и алюминия, они используются для изготовления пластмасс, которые могут эффективно применяться при нагревании до температуры 513 °К. При термическом разложении у них сохраняется связь Si-O-Al. Нагревание до температуры свыше 523 °К приводит только к обмену фенильных и алкидных групп между атомами кремния и алюминия.

Органосилоксановые покрытия являются продуктами физико-механических и тепловых процессов в системе "полиорганосилоксан-оксид-силикат". Поэтому материалы на силицийорганическом связующем с оксидными и силикатными наполнителями называют органосиликатными. Их особенностями являются низкая температура формирования (до 513 °К) и кратковременность защиты при нагревании до 3273 °К за счёт образования в материале покрытия единой пространственной структуры с высокопрочными силоксансиликатными, силоксан-оксидными и металлосилоксановыми связями [4].

Важнейшая роль в повышении термостабильности покрытий принадлежит наполнителям, собственно оксидам. В зависимости от их химической природы начало деструкции в системе "полимер-силикат-оксид" смещается в область высоких температур или расширяется интервал деструкции. При температуре нагревания свыше 973 °К устойчивость защитных покрытий определяется свойствами высококремнеземистой стеклокерамики, в которую переходит органосилоксановый материал. Свойства покрытий полностью зависят от процессов структурной перестройки за счёт аморфизации с дальнейшим образованием новых фаз и их перекристаллизацией. При температуре свыше 1473 °К материал может плавиться и превращаться в стеклоподобную массу. Повысить адгезионную прочность, термостойкость за счёт снижения пористости органосиликатных покрытий возможно путём введения до их состав стекловидных добавок, оксидов переменной валентности и предварительной подготовки поверхности.

Основными особенностями органосиликатных и органооксидных покрытий являются высокие эластичность, показатели электроизоляционных и теплоизоляционных свойств, влагоустойчивость, гидрофобность, адгезия, простота и доступность технологии нанесения, долговременная термостойкость при нагревании до 113 °К. При высоких температурах эксплуатации происходит разрушение органической составляющей и роль связующего переходит до силицийкислородного каркаса, а покрытие становится пористым, что приводит к ухудшению эксплуатационных свойств.

Авторами исследованы возможности получения температуро-огнестойких защитных покрытий на основе наполненного полиметилфенилсилоксана.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для защитных покрытий использовали полиметилфенилсилоксановый лак КО-921, алюминия, циркония, титана, марганца оксиды. Минеральные наполнители бадделеит и технический глинозем выбирали исходя из их высокой стойкости к воздействию высоких температур, совместимости с силицийорганическими соединениями, способности взаимодействовать с кремнеземом связующего при нагревании с образованием новых огнеупорных силикатных фаз. Процессы спекания, фазо- и структурообразования у покрытиях интенсифицировали модифицированными добавками оксидного типа (MnO , TiO_2).

Замена в модельной системе $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ кремния (IV) оксида на полиметилфенилсилоксан способствует улучшению технологичности нанесения защитных покрытий, но характеризуется появлением при нагревании дополнительной стадии термоокислительной деструкции в температурном интервале 813-1373 °К с образованием слабокристаллизованных модификаций кремнезема.

Выбор составов защитных покрытий проводили исходя из условия, что оптимальны составы с минимально возможным содержанием кремнезема после термоокислительной деструкции полиметилфенилсилоксана. Увеличение содержания кремнезема в покрытии вместе с интенсификацией кристаллизации муллитовой и цирконовой фаз при нагревании приводит к образованию β -кристобаллита, который ухудшает защитные свойства.

Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа исследовано изменение фазового состава исходной композиции с повышением температуры. При температуре 1273 °К в покрытии образуется силлиманит, который при дальнейшем насыщении AlO_4 группами переходит в муллит. При нагревании до 1673 °К кристаллизуется фаза циркона как результат взаимодействия ZrO_2 с силоксановыми группами. В интервале температур 1473-1673 °К наблюдается незначительное количество α -кристобалита как следствие кристаллизации непрореагировавших силицийоксидных групп связки. При температуре 1873 °К фазовый состав представлен муллитом и цирконом, непрореагировавшими зернами корунда и моноклинного ZrO_2 , α -кристобалит полностью отсутствует.

Согласно данным электронно-микроскопического исследования, микроструктура покрытия при температуре 1873 °К представлена переплетенной сеткой муллита и циркона, непрореагировавшими зернами корунда и моноклинного ZrO_2 , любые модификации кремнезема отсутствуют.

Покрытие в процессе нагревания изменяется от органосиликатного к оксидному и дальше к оксидно-силикатному. Деструкция силицийорганической связки приводит к значительному увеличению открытой пористости покрытий в интервале температур 873-1173 °К, что негативно влияет на их защитные свойства. Установлено, что для интенсификации процесса спекания, предотвращения образования пор и трещин в структуре материала целесообразно вводить в состав исходных композиций модифицирующие добавки.

Добавки влияют как на температурный интервал термоокислительной деструкции связки, так и на процессы взаимодействия между компонентами во время нагревания и формирования структуры защитных покрытий.

По данным дифференциально-термического анализа, при добавлении в состав исходной композиции замедляющей добавки TiO_2 (2 мас.%) процессы деструкции силицийорганической связки смещаются в сторону высоких температур (на 100-150 °К), благодаря образованию новых связей между отдельными структурными фрагментами. Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что добавка TiO_2 влияет на фазовый состав и микроструктуру покрытий. По данным электронно-микроскопических исследований, микроструктура такого покрытия является плотнее, с меньшим количеством пор и трещин.

Для улучшения микроструктуры и фазового состава с одновременным сохранением огнезащитных свойств покрытия в состав исходной композиции целесообразно вводить минерализирующую добавку MnO (3 мас.%). MnO образует твёрдые растворы внедрения с алюминия оксидом, а особенно интенсивно – с циркония (IV) оксидом. При этом структура оксидов- наполнителей становится "пышнее", увеличивается их дефектность, как следствие – процессы цирконо- и муллитобразования происходят при более низких (на 150-200 °К) температурах, а их количественный выход будет значительно больше. Ход отмеченных процессов подтверждается комплексом методов физико-химического анализа. По данным электронно-микроскопических исследований, микроструктура такого покрытия характеризуется высокой плотностью в результате интенсификации процессов фазообразования в области термоокислительной деструкции связки и увеличения количества кристаллов муллита и циркона, в сравнении с покрытием без добавок.

Покрытие толщиной 300-400 мкм наносили на подкладку методом погружения. При формировании покрытия происходят процессы смачивания и растекания суспензии, образования площадки контакта между фазами и возникновения адгезионной связи.

Адгезионная прочность присоединения покрытия к подкладке predetermined физико-химическими процессами, которые происходят как в защитном слое, так и в зоне контакта в температурном интервале 573...673 °К и имеет экстремальный характер с максимумом на 473-673 °К (5,1-6,1 МПа) и минимумом на 1273-1373 °К (3,7-3,9 МПа). Уменьшение адгезионной прочности predetermined образованием пор при термоокислительной деструкции силицийорганичной связки, модификационными превращениями алюминия, циркония (IV), силиция (IV) оксидов, в результате чего покрытие являет собой пышную плёнку слабосвязанных между собой оксидов. Дальнейшее нагревание до 1673 °К приводит к увеличению адгезионной прочности покрытий в результате образования в структуре муллита, циркона, уменьшения пористости, которая подтверждает предыдущие результаты исследований.

Установлено, что в результате контактного взаимодействия при высоких температурах на грани раздела "покрытие-подкладка" могут возникать новые фазы и соединения, которые образуют переходные слои. По данным рентгено-спектрального электроннозондового микроанализа, распределение некоторых элементов в переходном слое свидетельствует о диффузионном характере этого процесса.

Кривые распределения элементов проходят в направлении выравнивания концентраций в системе "покрытие-подкладка" для хромоникелевого сплава ХН78Т. Полученные результаты относительно определения наличия промежуточного слоя между покрытием и подкладкой подтверждают данные электронно-микроскопического анализа (рис. 1).

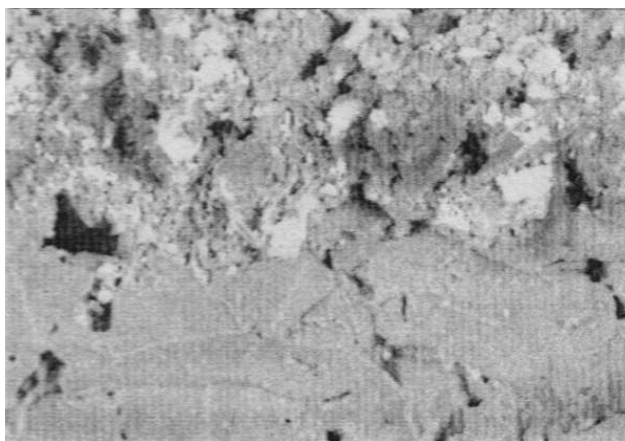


Рис. 1. Структура переходного слоя на грани контакта "покрытие – сплав ХН 78Т" (500)

Покрытия на основе разработанных составов характеризуются высокими антикоррозийными свойствами и жаростойкостью. Глубина коррозии для конструкционных материалов с покрытиями при температуре эксплуатации 1473 °К представляет 3,2-3,8 мм/год. Максимальным защитным эффектом отличаются покрытия с добавкой MnO, что предопределено наличием в их составе большей части кристаллических фаз и их более высокой плотности.

Выводы

Практические результаты исследований сводятся к тому, что:

1. Оптимальными являются составы защитных покрытий на основе полиметилфенилсилоксана, наполненного оксидами Al_2O_3 и ZrO_2 с учётом требований их устойчивости к действию высоких температур и коррозионных газовых сред с минимально возможным содержанием силиция (IV) оксида после термоокислительной деструкции связки.

2. Получение покрытий с высокооднородной, стабильной структурой и оптимальным комплексом физико-химических свойств в широком интервале температур возможно путём механохимического обрабатывания исходных композиций в шаровых мельницах длительностью 150 часов.

3. Нагревания исходной композиции на основе полиметилфенилсилоксана, наполненного техническим глиноземом и баделеидом, сопровождается взаимодействием оксидного наполнителя с кремнеземом силицийорганической связи с образованием при температуре выше 1473 °К муллита и выше 1673 °К – циркона. Структура покрытий при температуре 1873 °К представлена пластинчатыми кристаллами циркона, частично непрореагировавшими зёрнами корунда и моноклинного ZrO_2 .

4. Разработанные составы покрытий характеризуются высокими защитными свойствами и могут быть использованы для повышения долговечности хромоникелевых сплавов, которые используются в условиях высоких температур и действия огня.

Литература

1. *Шарафиев Р.Г., Сулейманов Ф.Н., Сулейманов И.Р.* Огнезащитные покрытия металлических конструкций // Интеллектика. Логистика. Системология: сборник научных трудов ЧНЦ РАЕН, 2003. Вып. 10. С. 103-111.

2. *Полифункциональные* элементоорганические покрытия / под общ. ред. Пашенко А.А., К., Вища школа. 1987. 198 с.

3. *Кротиков В.А.* Эффективность применения элементоорганических соединений в технологии керамики и огнеупоров // Матер. 2 съезда Рос. керам. общества. С.-Пб., 2000. С. 38.

4. *Брагина Л.Л.* Научные основы синтеза жаростойких покрытий по черным металлам // Сб. науч. трудов "УкрНИИогнеупоров имени А.С. Бережного". Харьков: Каравела, 2004. С. 147-151.

5. *Зубехин А.П., Малышева Е.А.* Особенности синтеза жаростойкого стеклокристаллического покрытия // Стекло и керамика, 1996. С. 30-32.

Статья опубликована 6 августа 2012 г.